

## Lithium ion battery

**Publication number:** CN1186357

**Publication date:** 1998-07-01

**Inventor:** TSUKAMOTO HISASHI (JP); KOMATSU SHIGEO (JP)

**Applicant:** JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD (JP)

**Classification:**

**- International:** H01M4/02; H01M2/16; H01M6/40; H01M10/04;  
H01M10/36; H01M10/40; H01M4/66; H01M6/10;  
H01M6/18; H01M4/02; H01M2/16; H01M6/40;  
H01M10/04; H01M10/36; H01M4/66; H01M6/04;  
H01M6/18; (IPC1-7): H01M10/40; H01M2/16;  
H01M10/36; H01M10/38

**- European:** H01M6/40; H01M10/04D; H01M10/36S; H01M10/40L;  
H01M10/40L2

**Application number:** CN19971025716 19971226

**Priority number(s):** JP19960359288 19961226

**Also published as:**



EP0851523 (A1)

US6022642 (A1)

JP10189050 (A)

CN1127165C (C)

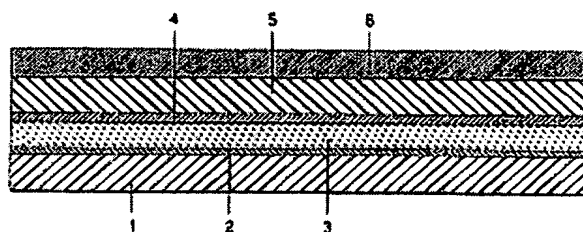
[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1186357

Abstract of corresponding document: **EP0851523**

A lithium ion battery includes a thin film of an electrical insulating material such as resin, a positive collector made of an electrically conductive thin film provided on one side of said electrically insulative thin film, a positive compound layer provided on said positive collector, a negative collector made of an electrically conductive thin film provided on the other side of said electrically insulative thin film, a negative compound layer provided on said negative collector, and an electrolyte film provided in contact with at least one of said positive compound layer and said negative compound layer.

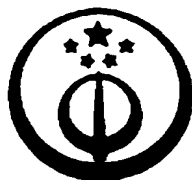
**FIG. 1**



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 10/40  
H01M 10/36 H01M 10/38  
H01M 2/16

[21] 申请号 97125716.7

[43]公开日 1998年7月1日

[11] 公开号 CN 1186357A

[22]申请日 97.12.26

[30]优先权

[32]96.12.26[33]JP[31]359288/96

[71]申请人 日本电池株式会社

地址 日本国京都市

[72]发明人 小松茂生 塚本寿

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公  
司  
代理人 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 6.0 页 附图页数 / 页

[54]发明名称 锂离子电池

[57]摘要

一种锂离子电池，包括电绝缘材料如树脂的薄膜，置于所述电绝缘薄膜一侧由导电薄膜制成的正极集电极，置于所述正极集电极上的正极化合物层，置于所述电绝缘薄膜另一侧由导电薄膜制成的负极集电极，置于所述负极集电极上的负极化合物层，和置于与所述正极化合物层和所述负极化合物层中至少一种接触的电解质膜。

# 权 利 要 求 书

1. 一种锂离子电池, 包含:

电绝缘薄膜;

含有导电薄膜的正极集电极, 它置于所述电绝缘薄膜的一侧;

置于所述正极集电极上的正极化合物层;

含有置于所述电绝缘薄膜另一侧导电薄膜的负极集电极;

置于所述负极集电极上的负极化合物层; 以及

置于与所述正极化合物层和所述负极化合物层中的至少一种接触的  
电解质膜。

2. 按权利要求1所述的电池, 其中所述电绝缘薄膜含有树脂。

3. 按权利要求2所述的电池, 其中所述树脂是热塑性树脂。

4. 按权利要求3所述的电池, 其中所述热塑性树脂是聚乙烯  
(PE)、聚对苯二甲酸乙酯(PET)和聚丙烯(PP)中的至少一种。

5. 按权利要求1所述的电池, 其中所述电解质膜包括固体电解质。

6. 按权利要求5所述的电池, 其中所述固体电解质是有机固体物  
质。

7. 按权利要求6所述的电池, 其中所述有机固体物质是聚环氧乙  
烷、聚丙烯腈、聚乙二醇及其改性产物中的至少一种。

8. 按权利要求5所述的电池, 其中所述固体电解质是锂离子性导电  
无机固体物质。

9. 按权利要求8所述的电池, 其中所述锂离子性导电无机固体物质  
是锂镧钙钛矿。

10. 按权利要求5所述的电池, 其中所述电解质膜包含有机固体物  
质和无机固体物质的混合物。

11. 按权利要求5所述的电池，其中所述正极化合物层含有粉末状的固体电解质。

12. 按权利要求5所述的电池，其中所述负极化合物层含有粉末状的固体电解质。

# 说明书

## 锂离子电池

5 本发明涉及锂离子电池。

10 近些年来，对许多电子设备如便携式电话、便携式个人计算机以及便携式摄像机一直在进行研究。各种电子设备都趋于小型化，以便使其成为轻便型的。就此发展方向而言，已采用的电池具有提高的比能和减轻的重量。满足上述条件的典型电池是二次锂电池，它含有活性物质如锂金属和锂合金，具有作为负极物质嵌入基体物质（能嵌入和嵌出锂离子的物质）中的锂子的嵌入锂基化合物，以及作为电解质把锂盐如  $\text{LiClO}_4$  和  $\text{LiPF}_6$  溶解其中的惰性有机溶剂。

15 二次锂电池包括负极板、正极板和隔板，负极板具有保持在作为载体的负极集电极上的上述负极物质，正极板具有与锂离子如锂-镍复合氧化物进行可逆电化学反应的正极活性物质，它保持在作为载体的正极集电极上，而隔板保持电解质和提供隔板插入负极板和正极板之间，以阻止两极间的短路。

20 在片状和圆柱状电池情况下，上述正极板、隔板和负极板能以薄片式或箔式使用。把这些部件按顺序、任选绕成螺旋形层叠起来，然后插入电池的容器内。

25 金属如铜和铝制成的箔已用作电极电流。

用作能源电池，不限于锂电池的装置，严格要求其整体重量降低和安全性。另外，显示比以往性能更好并且重量降低而安全性高的电池是受使用者喜爱的。

30 本发明的目的在于提供一种锂离子电池，该电池具有高比能，非常低的重量和极好的安全性。

35 构成本发明的锂离子电池的构件有：电绝缘薄膜；包含置于电绝缘薄膜一侧的导电薄膜的正极集电极。置于正极集电极上的正极化合物层；含



两片之中的一片电绝缘薄膜上的化合物层厚度的不匀性在涂覆化合物层或在其它场合下不影响另一面上化合物层的厚度准确性。

电绝缘薄膜优选主要由热塑性树脂如聚乙烯 (PE)、聚对苯二甲酸乙酯 (PET) 和聚丙烯 (PP) 组成。这是因为大多数热塑性树脂能显示低于有机电解质着火点的热变形温度, 且其薄膜在由于短路产生的热引起有机电解质或高分子电解质可能在着火之前进行热收缩或熔融, 消除短路, 而快速中断电流流过。因此, 在具有集电极的电池中特别好的电绝缘薄膜具有低于有机电解质着火点的热变形温度。

作为构成集电极的导电薄膜, 可以通过电镀、真空喷涂金属、喷镀或诸如此类方法获得。也可以使用轧制箔。

电解质膜应当满足在电池中化学上或电化学上是稳定的要求。除此条件外, 电解质膜还应当具有足够高的机械强度, 以便使两个电极在电池组装步骤中包括缠绕或层压电极能保持彼此离开一段安全的距离或者在组装好的电池使用过程中能保持热压作用。为达此目的, 要求电解质要柔软以便能与电极密切接触, 要求电解质不易压缩以便防止在超出预定点范围压缩, 还要求电解质要硬以便耐针穿透或拉力。

由此, 电解质膜优选用固体电解质做成。这是因为固体电解质不渗漏并且具有足够的机械强度, 不像液体电解质那样。然而, 电解质膜既不需要整体上由单一成分组成也不需要整体上由电解质组成。例如, 可以使用通过固体电解质注入液体电解质而得到的电解质膜, 或通过已知隔膜注入液体电解质而得到的电解质膜。这是因为液体电解质便于锂离子在电解质膜-电极的界面上或电解质膜里转移。然后, 如果电解质膜含有机电解质时, 超过有机电解质的击穿电压时充电电压不会再提高, 结果限制了能选择的活性物质范围。因此, 没有有机电解质的电解质膜, 对于提高物质选择可能性的程度是理想的。

作为固体电解质, 可以使用任何的有机物质、无机物质及其混合物。由有机固体物质如聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚乙二醇及其改性产物制成的固体电解质具有比无机固体物质更轻的重量和更高的柔韧性, 因此在缠绕过程中不会毁坏。另一方面, 由锂的离子性导电无机固体物质如铈酸锂钙钛矿组成的固体电解质具有足够的耐热性, 因此在高温时显示优良的安全性。由有机固体物质和无机固体物质混合物组成的电解质膜能显示相互补

偿另一成分不足的两种成分的各自优点。换句话说，即使混合物中的有机物质被洗脱，它也能无机物质保留住，因此不会损失。即使无机物质以大量使用，有机物质也会起到粘合剂的作用，由此阻止电解质膜毁坏。如果构成电解质膜混合物的两种成分中的一种是电解质，而另一种可以是非电解质如氧化镁和氧化硅。

正极化合物层或负极化合物层可含有加入其中的电解质，以便提高电解质膜中与电解质反应的效率。作为本发明可用的电解质，与在前述电解质膜中相同理由优选使用固体电解质，即，如果使用有机电解质，选择活性物质的范围则受限制。有机电解质的量，即使需要也应当是非常少的。

构成正极集电极的薄膜物质也能由铝组成。铝能显示极好的耐腐蚀性，因此，即使在充电时也不会因电解质洗脱，在充电过程中正极处于很高的电位上。关于薄膜的形式，如果是铝的话，以箔型有效。电绝缘薄膜和构成正极集电极的金属薄膜都可以是铝-蒸发树脂型的。

另一方面，构成负极集电极的最佳薄膜实例是铜(Cu)、铜-镍合金或镍(Ni)或其混合物的真空-蒸发或轧制薄膜。铜有益在于它有很高的导电性且价廉。然而，用实验方法已知铜与 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 比较在电磁学上在高于3.1V的电位区内溶解。因此，在从0V到3V的电位范围内使用铜是适当的。相反，镍与 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 比较在高达4.0-4.2V的范围内也不溶解。因此，镍的好处在于它具有很宽的电位触发脉冲。铜-镍合金具有两种组分的各自优点，即铜具有的高导电性和镍具有的高耐腐蚀性。

电解质膜优选由具有粘接功能以及锂离子导电的聚丙烯腈和具有足够机械强度和优良的锂离子导电的不易压缩的粉末锂-铜钛钙钛矿氧化物的混合物构成，该混合物用含锂盐的有机电解质浸渍。有机电解质的加入使其在可能提高电解质膜的接触和导电性。

## 实施例

本发明锂电池的实施例是通过下列方法制备的。

往通过螺旋形地缠绕带式电极形成的产生电池能部件用电解质浸渍，然后将该产生电池能部件封闭在铝叠层的袋中。使所用的电极具有一定的布置，以便使正极化合物层1、集电极膜2、绝缘膜3、集电极膜4、负极化合物层5和电解质膜6按顺序叠合，正如图1的截面图所示。



制作正极化合物层1是通过混合6份(重量)作为粘合剂的聚偏氟乙烯、3份(重量)作为导电剂的乙炔墨、81份(重量)作为活性物质的 $\text{LiCO}_{0.15}\text{Ni}_{0.82}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 和作为溶剂N-甲基吡咯烷酮,制备活性物质膏状体,涂该活性物质膏状体到集电极膜2上,使干重为 $2.44\text{g}/100\text{cm}^2$ ,干燥涂覆过的材料,然后使涂覆材料压模成厚度为 $70\text{ }\mu\text{m}$ 。制作集电极膜2是通过厚度为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的铝箔粘合到绝缘膜3上,以形成层制品。作为绝缘膜3,可使用厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙酯。

制作负极化合物层5是通过把N-甲基吡咯烷酮加到92份(重量)的石墨和8份(重量)的聚偏氟乙烯的混合物中以制备膏状体,使膏状体以涂覆重量为 $1.20\text{ g}/100\text{ cm}^2$ 的量涂在集电极膜4上,干燥涂覆过的材料,然后压模所述涂覆过的材料至厚度为 $80\text{ }\mu\text{ m}$ 。集电极膜4是由厚度为 $3\text{ }\mu\text{ m}$ 的铜制成的。它的制作是通过真空蒸发镍于载体上,然后在镍膜上电镀厚度为 $3\text{ }\mu\text{ m}$ 的铜。

随后,将电解质膜6施加于负极化合物层5上,然后干燥。制作电解质膜是通过混合90份(重量)平均粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 和比表面为 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 的粉末状锂-镧钙钛矿( $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ )和10份(重量)的聚丙烯腈,再往混合物中添加N-甲基吡咯烷酮,以便制备膏状体,该膏状体以涂覆重量为 $0.5\text{ g}/100\text{ cm}^2$ 的量涂于负极化合物层上,干燥涂覆过的材料,然后压模所述涂覆材料至 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度。

再缠绕这些电极。拉出集电极膜 2 和 4 的末端分别作为正极终端 7 和负极终端 8。得到缠绕体送入如图 2 所示的铝-叠层外壳 9 中。再使化合物层在真空下用 1 M 的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  电解质浸渍。如此组装好的电池按理论容量的 20% 充电, 以释放开始逐渐形成的气体。铝-叠层外壳 9 封闭后可制成 600 mAh 的电池。如果铝-叠层外壳在初充电前密封, 则初充电过程中产生的气体会留在电池外壳内, 引起电池内压升高, 由此电池变形。对比常规金属电池外壳, 由于使用树脂或金属薄膜和树脂的层制品作电池外壳, 其耐压性低, 所以电池变形问题值得注意。

如此得到的电池具有 600 m A h 的容量, 平均( $n=5$ )重量轻至 15 克和平均( $n=5$ )比能高至 144 W h / k g 。生产出如上所述相同结构的 300 个电池, 并在 X-射线显微镜下观察。结果, 未发现不良缠绕的电池。

## 对比例

5 生产与上述实施例中所用结构相同的电池,只是置于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚度铝箔两侧具有与上述实施例中所用正极化合物层相同的正极板和置于 $18\text{ }\mu\text{m}$ 厚度铝箔两侧具有与上述实施例中所用负极化合物层相同的负极板,缠绕上用 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯制成的多孔膜式隔膜放在两极板间,以便制备产生电池能部件。

10 这样得到的电池具有 $600\text{mAh}$ 的容量,平均( $n=5$ )重量 $23\text{g}$ 和平均( $n=5$ )比能为 $94\text{Wh/kg}$ ,对比本发明实施例的电池低许多。制备出 $300$ 个具有与上述相同结构的电池,并于X-射线显微镜下观察。结果,发现有 $1\%$ ( $3$ 个)的电池具有不良绕制电极。很明显这种不良绕制是充电-放电不均匀性的主要原因,结果导致性能和安全的损坏。

15

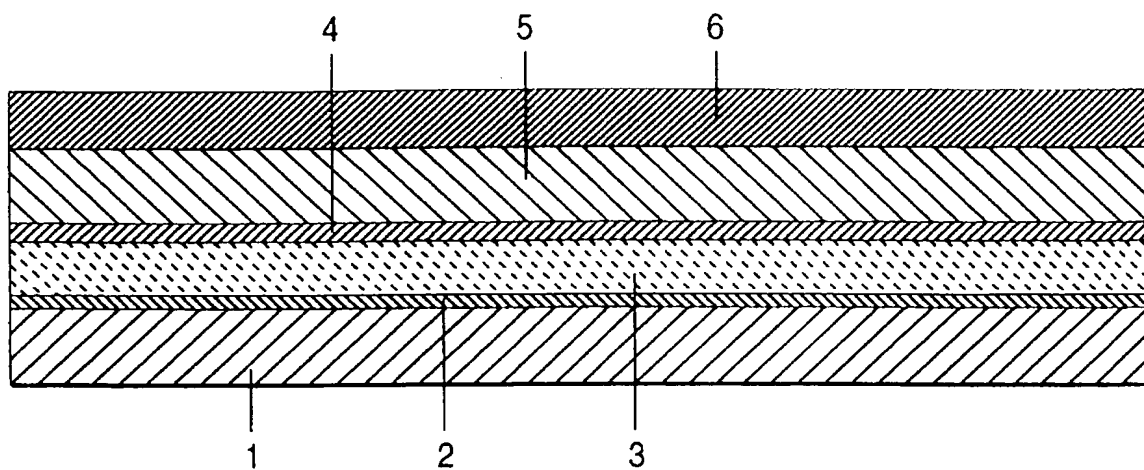


图 1

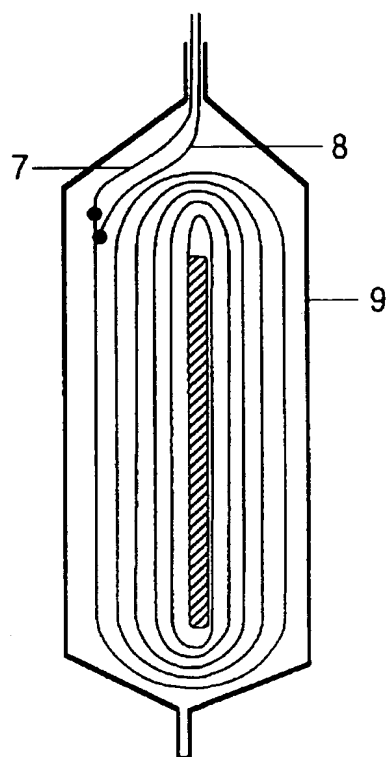


图 2